

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-101906

(43)Date of publication of application : 21.04.1998

(51)Int.Cl.

C08L 63/00
C08J 3/20
C08K 3/00
//(C08L 63/00
C08L 83:04)

(21)Application number : 08-281748

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 03.10.1996

(72)Inventor : SUMIDA KAZUMASA
SHIOBARA TOSHIO

(54) PRODUCTION OF LIQUID EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain industrially advantageously a liquid epoxy resin composition which is lowly viscous and has excellent penetrability into gaps even when it contains a large amount of an inorganic filler and is desirable as, e.g. an underfill for flip chips of semiconductor devices.

SOLUTION: A liquid epoxy resin composition essentially consisting of an epoxy resin, a curing agent and an inorganic filler which contains 5-30wt.% fine inorganic filler having a specific surface area of 4m²/g or above and is used in an amount of 60wt.% or above based on the entire composition is produced. The inorganic filler prepared so that the content of the fine inorganic filler having a specific surface area of 4m²/g or above may be 50wt.% or above and part of the epoxy resin or part of an epoxy resin/curing agent mixture are kneaded to obtain a resin composition having a content of the inorganic filler of 50wt.% or above. The resin composition is mixed with the remaining inorganic filler, the remaining epoxy resin and the remaining curing agent, and the resulting mixture is kneaded.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10-101906

(43) 公開日 平成10年(1998)4月21日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I		
C 08 L 63/00		C 08 L 63/00	C	
			A	
C 08 J 3/20	C F C	C 08 J 3/20	C F C	
C 08 K 3/00		C 08 K 3/00		
//(C 08 L 63/00				
審査請求	未請求	請求項の数 2	F D	(全 11 頁) 最終頁に続く
(21) 出願番号	特願平8-281748	(71) 出願人	000002060	
(22) 出願日	平成8年(1996)10月3日		信越化学工業株式会社	
			東京都千代田区大手町二丁目6番1号	
		(72) 発明者	隅田 和昌	
			群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10	
			信越化学工業株式会社シリコン電子材料	
			技術研究所内	
		(72) 発明者	塩原 利夫	
			群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10	
			信越化学工業株式会社シリコン電子材料	
			技術研究所内	
		(74) 代理人	弁理士 小島 隆司 (外1名)	

(54) 【発明の名称】 液状エポキシ樹脂組成物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 多量の無機質充填剤を配合しても低粘度で薄膜（隙間）侵入性に優れ、半導体装置のフリップチップ用アンダーフィル材等として好適な液状エポキシ樹脂組成物を工業的に有利に得る。

【解決手段】 エポキシ樹脂、硬化剤、無機質充填剤を必須成分とし、無機質充填剤中に比表面積が $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微細な無機質充填剤が 5～30 重量%含有され、かつ全無機質充填剤の含有量が組成物全体の 60 重量%以上である液状エポキシ樹脂組成物を製造するに際し、予め比表面積が $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微細な無機質充填剤の含有比率が 50 重量%以上となるように調製した無機質充填剤にエポキシ樹脂の一部又はエポキシ樹脂と硬化剤との混合物の一部を無機質充填剤含有量が 50 重量%以上となるように混練する第1工程を行って樹脂組成物を得た後、第2工程として該樹脂組成物に残りの無機質充填剤、エポキシ樹脂、硬化剤を添加、混練する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エポキシ樹脂、硬化剤、無機質充填剤を必須成分とし、無機質充填剤中に比表面積が $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微細な無機質充填剤が 5～30 重量%含有され、かつ全無機質充填剤の含有量が組成物全体の 60 重量%以上である液状エポキシ樹脂組成物を製造するに際し、予め比表面積が $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微細な無機質充填剤の含有比率が 50 重量%以上となるように調製した無機質充填剤にエポキシ樹脂の一部又はエポキシ樹脂と硬化剤との混合物の一部を無機質充填剤含有量が 50 重量%以上となるように混練する第 1 工程を行って樹脂組成物を得た後、第 2 工程として該樹脂組成物に残りの無機質充填剤、エポキシ樹脂、硬化剤を添加、混練することを特徴とする液状エポキシ樹脂組成物の製造方法。

【請求項 2】 シリコン変性樹脂を第 2 工程で添加した請求項 1 記載の液状エポキシ樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多量の無機質充填剤を配合しても低粘度で隙間侵入性に優れ、半導体装置のフリップチップ用アンダーフィル材等として好適な液状エポキシ樹脂組成物を得ることができる液状エポキシ樹脂組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、特に半導体装置のフリップチップ用アンダーフィル材として使用される液状エポキシ樹脂組成物としては、無機質充填剤の含有量が 60 重量%以下のものが使用されていた。ところが、最近では、チップや基板、半田パンプと膨張係数を一致させるため多量の無機質充填剤を配合する手法が主流となってきている。このような充填剤を高充填したフリップチップ用アンダーフィル材においては、応力特性においては何ら問題はなくなっているが、一方では充填剤の高充填化により粘度が高くなり、チップと基板の隙間に侵入する速度が著しく低下し、生産性が非常に悪くなるといった問題点が提示されており、この問題点の改善が望まれる。

【0003】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、多量の無機質充填剤を配合しても低粘度で隙間侵入性に優れた液状エポキシ樹脂組成物を生産性よく製造することができる液状エポキシ樹脂組成物の製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、エポキシ樹脂、硬化剤、無機質充填剤を必須成分とし、無機質充填剤中に比表面積が $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微細な無機質充填剤が 5～30 重量%含有され、かつ全無機質充填剤の含有量が組成物全体の 60 重量%以上である液状エポキシ樹脂組成物を製造する際、予め比表面積が

$4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微細な無機質充填剤の含有比率が 50 重量%以上である無機質充填剤を調製し、これにエポキシ樹脂の一部又はエポキシ樹脂と硬化剤との混合物の一部を全無機質充填剤含有量が 50 重量%以上となるように混練する第 1 工程を行った後、第 2 工程として第 1 工程で得られた樹脂組成物に残りの無機質充填剤、エポキシ樹脂、硬化剤等の成分を添加、混練することにより、上記したような微細な無機質充填剤と樹脂を十分かつ均一に濡らすことが可能となり、多量の無機質充填剤を配合しても低粘度で薄膜侵入性（隙間侵入性）に優れた液状エポキシ樹脂組成物が得られることを見出した。

【0005】従来、アンダーフィル材としての液状エポキシ樹脂組成物においては、侵入性の向上と低膨張化の両立を図るため非常に細かな、平均粒径が 1 ミクロン以下、とりわけ 0.5 ミクロン以下の充填剤を多量に添加する傾向にある。このため、充填剤の比表面積が従来品に比べ非常に大きくなり、樹脂と充填剤界面の濡れが著しく悪くなり、その結果として組成物の粘度が異常に高くなり侵入性の低下となってきた。この現象は組成物の混練時にも起こっており、充填剤の配合量が 70 重量%以上の場合には、時によっては堅くて製造できない場合もある。

【0006】即ち、比表面積の大きな微細な充填剤が多量含まれる低粘度な液状エポキシ樹脂組成物においては、樹脂と充填剤表面の濡れを改善できない上、微細な充填剤が凝集しやすい。そのため、最終製品においては組成物の粘度が特に低剪断速度領域で非常に高くなり、流動性が伴わず、ボイドや未充填の原因となる。また、凝集物がほぐれない場合は、充填剤が凝集したまま狭い隙間に侵入することから、充填剤の流動性が阻害され、硬化物が不均一なものとなったり、ボイドとなってしまう。このため、いかに微細な充填物を個々の粒子として組成物中に分散させるか、更に微細粒子表面をいかに樹脂で均一に濡らすかが重要な技術となる。本発明においては、このいかに個々の粒子を組成物中に分散させるかを検討した結果、上記したように無機質充填剤とエポキシ樹脂、硬化剤等の成分とを二工程に分けて混練することで上記問題が解決し、アンダーフィル材として好適な液状エポキシ樹脂組成物が得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【0007】従って、本発明は、エポキシ樹脂、硬化剤、無機質充填剤を必須成分とし、無機質充填剤中に比表面積が $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微細な無機質充填剤が 5～30 重量%含有され、かつ全無機質充填剤の含有量が組成物全体の 60 重量%以上である液状エポキシ樹脂組成物を製造するに際し、予め比表面積が $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微細な無機質充填剤の含有比率が 50 重量%以上となるように調製した無機質充填剤にエポキシ樹脂の一部又はエポキシ樹脂と硬化剤との混合物の一部を無機質充填剤含有量が 50 重量%以上となるように混練する第 1 工程を

行って樹脂組成物を得た後、第2工程として該樹脂組成物に残りの無機質充填剤、エポキシ樹脂、硬化剤を添加、混練することを特徴とする液状エポキシ樹脂組成物の製造方法を提供する。

【0008】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明に係る液状エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂、硬化剤、無機質充填剤等を配合してなるものである。

【0009】本発明で使用するエポキシ樹脂としては、従来から公知の1分子あたり2個以上のエポキシ基をもったものであればいかなるものでも使用することができ、具体的にはビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、シクロペンタジエン型エポキシ樹脂、トリフェノールアルカン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂などが例示される。これらエポキシ樹脂の中では、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂が望ましい。

【0010】エポキシ樹脂の全塩素含有量は、1,500ppm以下、特に1,000ppm以下が好適である。また、120℃で50%エポキシ樹脂濃度における20時間での抽出水塩素が5ppm以下であることが好ましい。全塩素含有量が1,500ppmを超え、抽出水塩素が5ppmを超えると、半導体の耐湿信頼性が低下する場合がある。

【0011】更に、本発明の組成物には、従来から公知のシリコーンゴムやゲルなどの粉末、メタクリル酸メチルブタジエンスチレンよりなる熱可塑性樹脂などを低応力化剤として添加してもよい。

【0012】上記エポキシ樹脂の硬化剤としては、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸などの酸無水物、また硬化剤もしくは硬化促進剤として2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールなどのイミダゾール誘導体、リン系、シクロアミジン系誘導体を使用することができる。

【0013】硬化剤としての酸無水物の配合量は、エポキシ樹脂中のエポキシ基1モルに対して0.3~0.7モル、特に0.4~0.6モルが好ましい。配合量が0.3モル未満では硬化性が不十分となる場合があり、0.7モルを超えると、未反応の酸無水物が残存しガラス転移温度の低下となる場合がある。

【0014】また、イミダゾール誘導体は、酸無水物系硬化剤の硬化促進剤として、更にはエポキシ樹脂の硬化

剤としても使用できる。硬化促進剤として使用する場合は、エポキシ樹脂と硬化剤の合計量100重量部に対し、0.01~10重量部、特に0.5~5重量部が好適である。0.01重量部未満では硬化性が低下する場合があり、10重量部を超えると、硬化性に優れるが保存性が低下する場合がある。

【0015】更に、硬化剤としては、ジシアンジアミド、アジピン酸ヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジドなどのカルボン酸ヒドラジドも使用することができる。硬化剤としてのカルボン酸ヒドラジドの使用量は1~30重量部、特に5~15重量部が好ましい。この使用量が1重量部未満では硬化性が十分でない場合があり、30重量部を超えると硬化性が高すぎて著しく保存性が低下する場合がある。

【0016】本発明には、膨張係数を小さくする目的から従来より知られている各種の無機質充填剤を添加する。無機質充填剤としては、熔融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、ボロンナイトライド、窒化アルミ、窒化珪素、マグネシア、マグネシウムシリケートなどが使用される。半導体素子が発熱の大きい素子の場合、熱伝導率ができるだけ大きく、かつ膨張係数の小さなアルミナ、ボロンナイトライド、窒化アルミ、窒化珪素などを充填剤として使用することが望ましい。また、熔融シリカなどとブレンドして使用してもよい。

【0017】充填剤の形状には特に限定はなく、フレーク状、樹枝状、球状等のフィラーを単独で又は混合して用いることができる。とりわけ充填剤の形状としては、球状のものが低粘度化や流動性の面より望ましいものである。

【0018】無機質充填剤の粒径は、チップと基板の隙間に依存するが、平均粒径が2~30ミクロンで、最大粒径が74ミクロン以下、特に50ミクロン以下が好適である。この隙間と充填剤の最大粒径との関係は、本発明者の実験によれば隙間の1/2以下であれば生産性の良好なアンダーフィル材が得られることを見出している。そのため、アンダーフィル材の低粘度化のため、更には生産速度の向上のため充填剤の粒度分布としては、最小粒径として0.1ミクロン以下のものから最大粒径が隙間の1/2以下であるものが最も望ましいものである。

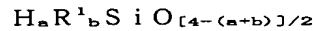
【0019】更に、本発明では、無機質充填剤中に比表面積が4m²/g以上、即ち平均粒径が1ミクロン以下の微細な無機質充填剤を5~30重量%、好ましくは10~20重量%配合することが必要である。含有量が5重量%未満では組成物の粘度が高く、隙間侵入性が著しく低下し、30重量%を超えると特に低シエア下での粘度が高くなり侵入性が著しく低下する。

【0020】無機質充填剤の使用量は、エポキシ樹脂と硬化剤の総量100重量部に対し、好ましくは150~500重量部、或いは組成物全体に対し、好ましくは6

0重量%以上、より好ましくは60～83重量%程度である。150重量部未満、或いは60重量%未満では、膨張係数を十分に下げることができない上、吸水率も多くなり、基板との接着性が悪くなるばかりか、温度サイクル等で基板やチップと樹脂の間で剥離したり、半田バンプを断線させるといった問題が発生する場合があります、500重量部を超えると、或いは83重量%を超えると、粘度が高くなりすぎて樹脂の侵入速度が大幅に低下し、生産性が悪くなる場合がある。

【0021】また、上記無機質充填剤と共に、チクソ性付与のためアエロジルなどの超微粒子シリカを添加することもできる。これらの充填剤は予めシランカップリング剤やチタン系カップリング剤で表面処理したものを使用することがよい。

【0022】更に、本発明の液状エポキシ樹脂組成物には、必要に応じて応力特性を向上させる目的でオルガノ*



(但し、式中R¹は置換又は非置換の一価炭化水素基を示し、a、bは0.002≤a≤0.1、1.8≤b≤2.2、1.8<a+b≤2.3を満足する数である。)

【0024】この共重合体に用いられるアルケニル基含

*ハイドロジェンポリシロキサンとアルケニル基含有フェノール樹脂又はアルケニル基含有エポキシ樹脂との共重合体であるシリコーン変性樹脂を配合することが好ましい。この場合、上記シリコーン変性樹脂は既に公知であり(特公昭63-60069号、同63-60070号公報)、エポキシ樹脂部の構造とシリコーン部の構造とを適宜目的に合わせて組み替えることで、応力特性が良好で最適な構造を有する共重合体を得ることができ、かかる公知の共重合体を使用することができる。

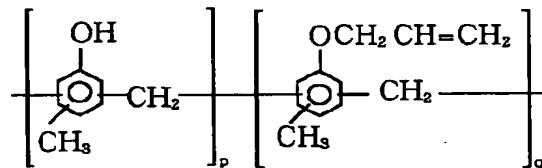
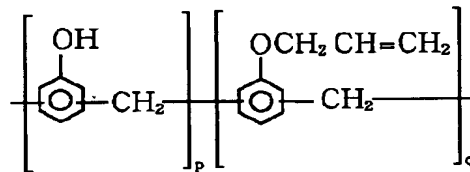
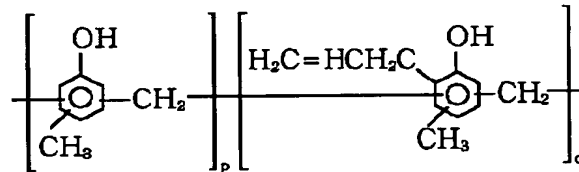
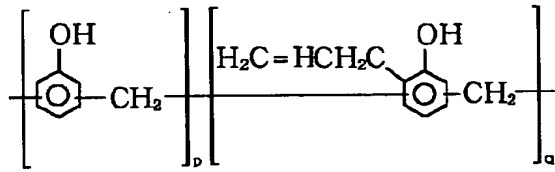
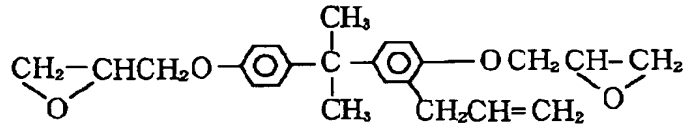
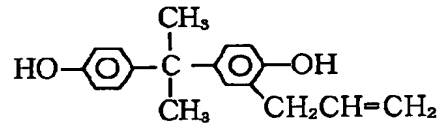
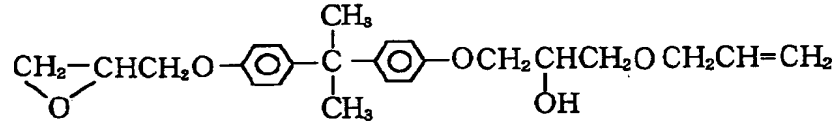
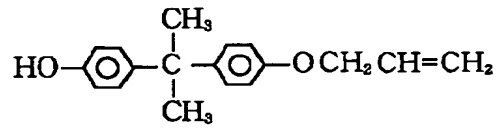
【0023】このシリコーン変性樹脂としては、例えばアルケニル基含有エポキシ樹脂又はアルケニル基含有フェノール樹脂のアルケニル基と下記平均組成式(1)で示される1分子中の珪素原子の数が20～400であり、SiH基の数が1～5であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンのSiH基との付加反応により得られた共重合体を挙げることができる。

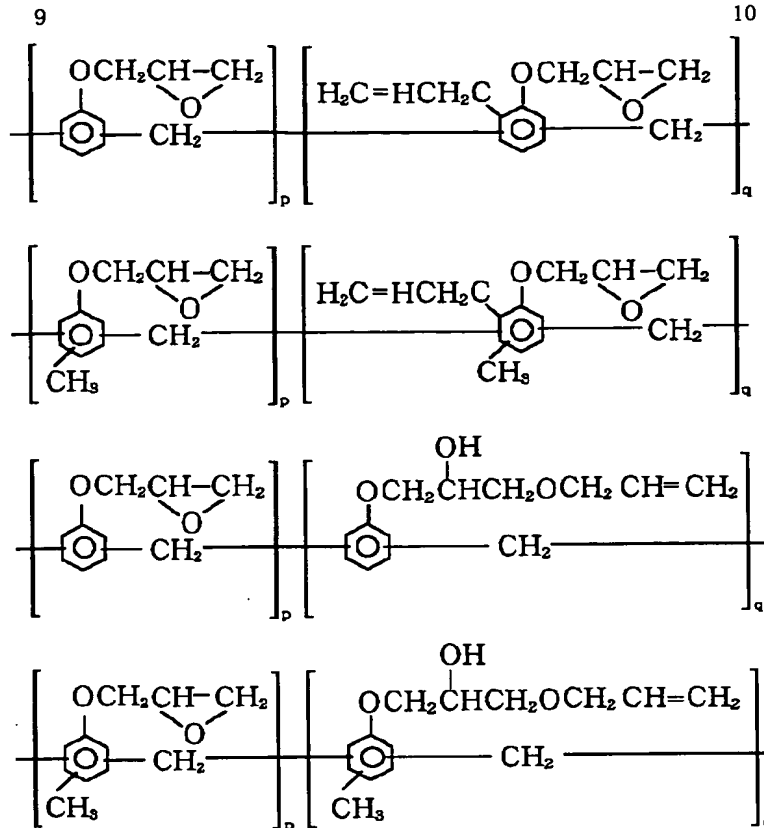
(1)

有フェノール樹脂又はアルケニル基含有エポキシ樹脂としては、特に下記式で示されるものが好適である。

【0025】

【化1】





(p, qは通常 $1 \leq p \leq 20$ 、好ましくは $1 \leq p \leq 10$ 、 $1 \leq q \leq 5$ 、好ましくは $1 \leq q \leq 3$ で表わされる数である。)

【0027】一方、上記式(1)のオルガノハイドロジェンポリシロキサンにおいて、R¹は通常、炭素数1~12、特に炭素数1~10で、好ましくは脂肪族不飽和結合を除く、置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-エチルブチル基、オクチル基などのアルキル基、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基、これらの基の炭素原子に結合する水素原子の一部又は全部がハロゲン原子或いはシアノ基などで置換されたクロロメチル基、プロモエチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基などが挙げられる。また、a, bはそれぞれ

0.002 ≤ a ≤ 0.1、好ましくは0.01 ≤ a ≤ 0.05、1.8 ≤ b ≤ 2.2、好ましくは1.8 ≤ b ≤ 2.0、1.8 < a + b ≤ 2.3、好ましくは1.8 ≤ a + b ≤ 2.1の範囲の数である。

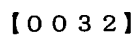
【0028】また、オルガノハイドロジェンポリシロキサンの1分子中の珪素原子の数は20~400であり、特に40~200、とりわけ80~150程度であることが好ましい。20より少ないと、このシリコーン変性樹脂がエポキシ樹脂に溶解してしまい、エポキシ樹脂をマトリックスとする微細な海-島構造をとれなくなり、その結果、十分な耐衝撃性が得られず、低応力性に欠けたものとなる場合があり、400より多くなると、このシリコーン変性樹脂がエポキシ樹脂と相分離してしまい硬化物の強度が弱くなったり、また、得られる組成物にチクソ性が生じて、流動性を要求される場合には問題となる場合がある。

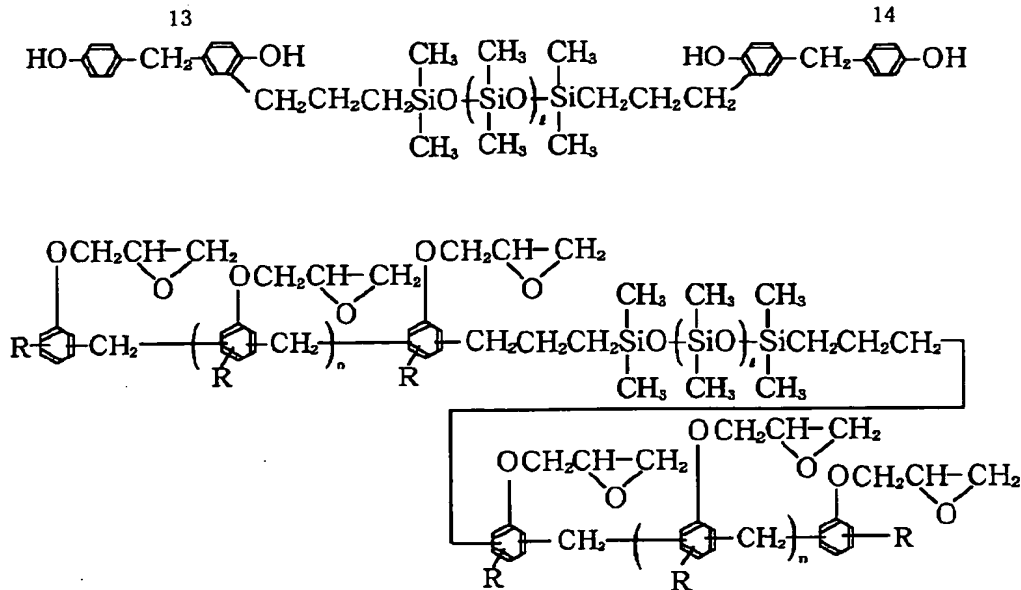
【0029】このオルガノハイドロジェンポリシロキサンは基本的に直鎖状のものであることが好ましいが、これは一部に分岐状の構造を含んだものであってもよい。

【0030】本発明で使用するシリコーン変性樹脂の代表的な例としては下記構造式で示されるものが挙げられる。

【0031】

【化3】





(但し、Rは水素原子又はメチル基であり、 l 、 m 、 n 、 r はそれぞれ $l=20 \sim 400$ 、好ましくは $40 \sim 200$ 、 $m=0 \sim 400$ 、好ましくは $0 \sim 200$ 、 $n=1 \sim 20$ 、好ましくは $1 \sim 10$ 、 $r=1 \sim 5$ 、好ましくは $1 \sim 3$ の範囲の数である。)

【0033】このシリコン変性樹脂の配合量は、シリコン変性樹脂、エポキシ樹脂、及び硬化剤の合計量100重量部に対して、該シリコン変性樹脂（例えば上記の共重合体）中におけるオルガノポリシロキサンの量として20重量部以下、特に0～20重量部、好ましくは0.5～20重量部、より好ましくは1～10重量部とすることができる。配合量が0.5重量部より少ないと十分な低応力性を付与できない場合があり、20重量部より多くなると低応力性は付与できるが、粘度が非常に高くなり作業性が悪くなる上、強度も弱くなるといった欠点が生じる場合がある。

【0034】本発明の液状エポキシ樹脂組成物には、その他の任意成分として例えばγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤、チタン系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤などのカップリング剤やカーボンブラックなどの着色剤、ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、シリコンオイルなどの濡れ向上剤や消泡剤なども場合によっては添加することができる。なお、これらの任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができるが、シランカップリング剤の添加量は、無機質充填剤の0.1～3重量%、特に0.3～1.5重量%が好適である。0.1重量%未満では充填剤表面を全部覆うには不十分な量であり、補強性を維持することができない場合があり、3重

量%を超えると、逆に多すぎて硬化物表面にしみだし外観不良の原因となる場合がある。

【0035】而して、本発明では、上記した液状エポキシ樹脂組成物を製造するに際し、予め比表面積が $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微細な無機質充填剤の含有比率が50重量%以上となるように調製した無機質充填剤にエポキシ樹脂の一部又はエポキシ樹脂と硬化剤との混合物の一部を無機質充填剤含有量が50重量%以上となるように混練する第1工程を行って樹脂組成物を得た後、第2工程として該樹脂組成物に残りの無機質充填剤、エポキシ樹脂、硬化剤を添加、混練するものである。

【0036】この場合、第1工程において比表面積 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微細な無機質充填剤の含有比率は、第1工程で使用する無機質充填剤の50重量%以上、好ましくは70～100重量%、より好ましくは100重量%であり、50重量%未満では微細な無機質充填剤表面を十分に濡らすことができない。

【0037】第1工程で上記無機質充填剤に添加・混練するエポキシ樹脂、硬化剤の使用量は、第1工程で使用する無機質充填剤の含有量が50重量%以上、好ましくは70～80重量%となる範囲であり、50重量%未満ではシエアがかからず、充填剤の表面を十分に濡らすことができない。

【0038】第1工程では、予め微細な粒子単独、或いは無機質充填剤中の微細粒子の比率を50重量%以上とした充填剤とエポキシ樹脂、或いはエポキシ樹脂と硬化剤の混合物を充填剤割合が50重量%以上となるように

加圧ニーダー、二本ロール、三本ロールなどのような圧力と温度を同時に加えられる混練装置にとり、加圧下、望ましくは温度をかけながら混練する。混練の温度は、好ましくは10～50℃、より好ましくは20～30℃である。10℃未満では樹脂粘度が十分に下らず充填剤表面を濡らすのに不十分となる場合があり、50℃を超えると温度が高くなりすぎ、シェアがかからず凝集をほぐすことができない場合がある。混練時間は、加圧混練後5～120分、特に30～90分が好適である。

【0039】本発明では、このようにして微細充填剤を主成分とする混練第1工程で得られる樹脂組成物に、残りの無機質充填剤、エポキシ樹脂、硬化剤、上記シリコーン変性樹脂等を計量配合し、混合装置で混合、混練し、最終製品となる。なお第2工程の混練条件は、第1工程と同様とすることができる。

【0040】また、本発明では、この第2工程で上記したシリコーン変性樹脂を添加することが好適である。

【0041】更に、第2工程で粘度を下げる目的のために、従来より公知のn-ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンジエポキシドのようなエポキシ基を有する希釈剤を添加することができる。

【0042】なお、本発明で得られる液状エポキシ樹脂組成物の粘度は特に制限されないが、25℃において10～5,000p、好ましくは20～3,000pであることがよい。

【0043】

【発明の効果】本発明の液状エポキシ樹脂組成物の製造方法によれば、多量の無機質充填剤を配合しても低粘度で、かつ薄膜（隙間）侵入性に優れた液状エポキシ樹脂組成物を工業的に有利に製造することができ、得られた液状エポキシ樹脂組成物は、半導体装置のフリップチップ用アンダーフィル材として好適に使用することができる。

【0044】

*

マスター樹脂組成 (重量部)		実 施 例			比較例	
		1	2	3	1	2
エポキシ樹脂	RE410S	200		200	200	
	RE303SL		200			200
無機質充填剤	SO25R	500	500	500	100	
	SE8			100		500
シランカップリング剤	KBM403	5	5	5		

【0050】

【表2】

*【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0045】[実施例1～3、比較例1, 2]ビスフェノールA型エポキシ樹脂（RE410S、日本化薬社製）、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（RE303SL、日本化薬社製）、平均粒径0.5ミクロンで比表面積が7m²/gの球状シリカ（SO25R、アドマテックス社製）、平均粒径8ミクロンで比表面積が1.2m²/gの球状シリカ（SE8、徳山ソーダ社製）、シランカップリング剤（γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、KBM403、信越化学工業社製）を表1で示される量秤とり、加圧ニーダーで温度25℃で15kg/cm²の圧力を加えながら60分間混練した。

【0046】次に、得られたマスター樹脂組成物及び他の成分をそれぞれ表2に示される量で正確に秤量し、ゲートミキサーで混合、混練し、液状エポキシ樹脂組成物を得た。

【0047】得られた液状エポキシ樹脂組成物の評価を下記方法で行った。結果を表2に併記する。

ゲル化時間：175℃に熱したホットプレートに試料をのせ、ストップウォッチでゲル化したときの時間を測定した。

粘度：BH型回転粘度計を用いて4rpmの回転数で25℃における粘度を測定した。

侵入時間：30×50×1mmの2枚のスライドガラスの間に約80ミクロンのスペンサーを築き、隙間をつくり、このテストピースを100℃のホットプレートにおき、この隙間にエポキシ樹脂を薄膜侵入させ、20mmまでの時間を測定した。

【0048】Tg、線膨張係数 α_1 ：5×5×15mmの試験片を用いて、TMAにより毎分5℃の速さで昇温したときの値を測定した。

【0049】

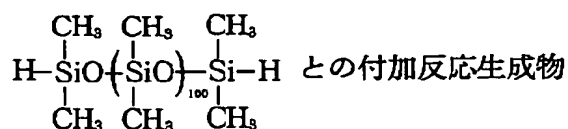
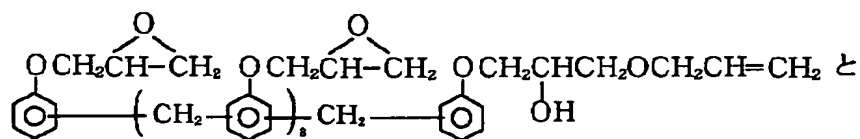
【表1】

組 成 (重量部)		実 施 例			比較例	
		1	2	3	1	2
マスター樹脂組成物		70.5	70.5	80.5	30	70
エポキシ樹脂	RE303SL		55			55
	RE410S	55		55	55	
無機質充填剤	SE8	200	200	190	190	150
	SO25R				50	50
シランカップリング剤	KBM403	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0
硬化剤*		3	3	3	3	3
シリコーン変性樹脂**		25	25	25	25	25
カーボンブラック		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
評価結果	ゲル化時間 (sec)	60	60	60	60	60
	粘度 (p)	1800	1500	2000	3000	2500
	侵入時間 (分)	3	3	4	10	8
	線膨張係数 α_1 (ppm/c)	25	25	25	25	25
	Tg (°C)	140	140	140	140	140

*硬化剤：

2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール

**シリコーン変性樹脂：



【0051】表2の結果より、本発明の製造方法により得られた液状エポキシ樹脂組成物（実施例1～3）は、

低粘度で薄膜（隙間）侵入速度が速いことが確認された。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C O 8 L 83:04)